

5. Лурье, Ю. Ю. Химический анализ производственных сточных вод: учеб. / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова – М.: Химия. – 1974. – 280 с.
6. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: справочник / Л.А. Кульский, И. Г. Гороновский, А. М. Кочановский и др. – К. Наукова думка. – 1980. – Т.1. – 680 с.
7. Гомеля, И. Н. Оценка эффективности ионитов КУ-2-8 и Aqualite K-100 FC при умягчении воды в присутствии ионов железа / И.Н. Гомеля, Ю. А. Омельчук, В. М. Радовенчик // Экологические и ресурсосбережение. – 2008. - №3. – С.62-65.

**Досліджено фізико-механічні властивості гум, вулканізованих полімерною та ромбічною сіркою, встановлено параметри сіток відповідних вулканізаторів**

**Ключові слова:** полімерна сірка, вулканізація, гума

**Исследованы физико-механические свойства резин, вулканизированных полимерной и ромбической серой, установлены параметры сеток соответствующих вулканизаторов**

**Ключевые слова:** полимерная сера, вулканизация, резина

**Physical and mechanical properties of the rubbers vulcanized by polymeric and rhombic sulphur are investigational, the parameters of nets of corresponding vulcanizate are investigated**

**Keywords:** polymeric of sulphur, vulcanization, rubber

УДК 678.4.046

## ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ, ОДЕРЖАНОЇ ПЛАЗМОЛІЗОМ СІРКОВОДНЮ, ЯК ВУЛКАНІЗАТОРА КАУЧУКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ СКД

**З.О. Знак**

Доктор технічних наук, професор\*

**В.Т. Яворський**

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри

\*Кафедра хімії і технології неорганічних речовин

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С.Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

Контактний тел.: (032)258-27-71

e-mail: zznakz@polynet.lviv.ua

### Вступ і постановка проблеми

Якість, надійність та довговічність автомобільних шин та інших відповідальних гумово-технічних виробів залежать від багатьох чинників, одним з яких є міцність адгезійного з'єднання між окремими гумовими деталями та армувальними матеріалами. Високі конфекційні властивості деталей шин забезпечуються при застосуванні як вулканізатора багатьох типів каучукових композицій полімерної модифікації сірки. Однак в Україні вона не продукується і потреби в ній задовольняються виключно за рахунок імпорту [1]. Висока вартість полімерної сірки не дає змоги закуповувати її в необхідних обсягах, а тому в частково замість неї застосовують мелену ромбічну сірку. Перевагою ромбічної сірки є відносно невисока вартість, але, разом з тим, вона як вулканізуючий агент має ряд недоліків, які зумовлюють ряд складнощів технологічного та експлуатаційного характеру. По-перше, ромбічна сірка гірше змішується з каучуковою композицією, внаслідок чого рівномірність її розподілу в масі є гіршою, ніж полімерної. По-друге, ступінь використання ромбічної сірки при утворенні вулканізаційних зшивок є меншою.

По-третє, сірка, яка не прореагувала, дифундує на поверхню виробу (деталі шини) – “вицвітає”, що різко погіршує адгезійні властивості поверхні і, як наслідок, ускладнює формування багатошарових виробів. Для покращення адгезії сірки з поверхні деталі вилучають за допомогою розчинника, наприклад, бензину. Це різко ускладнює технологічність процесу, підвищує пожежо- та вибухонебезпечність виробництва, погіршує умови праці.

Існуючі традиційні методи одержання полімерної сірки [2] із розплавів чи парів сірки, хоча, на перший погляд, є простими, потребують високих витрат енергії та високотоксичних горючих органічних розчинників. Саме їх незавершеність в технологічному та екологічному планах стала на заваді широкого впровадження в багатьох країнах, зокрема в Україні.

Нами розроблено технологічні основи одержання полімерної сірки плазмохімічним розкладом сірководню [3-6]. Відповідно властивості полімерної сірки, що одержується, зокрема як вулканізатора не вивчені.

Мета роботи полягала у порівнянні властивостей гум, вулканізованих із застосуванням ромбічної сірки

та полімерної її модифікації, одержаної плазмолісом сірководню.

Для порівняння властивостей гум, одержаних із застосуванням різних модифікацій сірки (ромбічної та полімерної), готували каучукові композиції наступного складу (мас.ч.): каучук СКД (ТУ 2294-100-05766801-2003) – 40; сірка – 3; цинку оксид (ГОСТ 10262-73) – 5; перекис лаурилу (ініціатор) – 1.

Для вулканізації застосовували сірку мелену (ГОСТ 127-76) та полімерну, одержану нами [3]. Основні показники одержаної полімерної сірки відповідали ТУ 113-23-01-7-87. Дисперсність обох видів сірки – 0,014...0,073 мм.

Каучукові композиції готували на лабораторних вальцях за температури 70...75 °С і загальноприйнятих режимів змішування. Вулканізацію здійснювали за температур 140±2 і 173±2 °С.

**В м і с т**  
незв'язаної сірки у вулканізатах визначали за масою сухого залишку після її екстракції в апараті Сокслета; як екстрагент використовували ацетон. Аналіз поверхні зразка гуми на предмет наявності сірки, що могла дифундувати із внутрішніх областей,

здійснювали методом рентгенофазового аналізу та мікроскопуванням. Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-2,0 (випромінювання Cu (Ka)). Аналіз отриманих рентгенограм проводили на підставі даних, наведених в картотеці ASTM. Мікроскопування здійснювали за допомогою металографічного мікроскопа з окуляром-камерою, кумуваною з ПК на базі процесора "Pentium IV". Структурні параметри вулканізаційної сітки визначали на підставі аналізу даних вимірювань, виконаних на консистометрі Геплера. Фізико-механічні властивості гум досліджували на універсальній випробувальній машині "Као Тіє" модель RT-601U та за допомогою твердоміра.

## Результати і обговорення

Фізико-механічні показники гумових сумішей, вулканізованих ромбічною та полімерною сіркою, наведено в табл.1.

Як видно з наведених результатів, застосування як вулканізатора полімерної сірки, порівняно з ромбічною, в усіх випадках сприяє збільшенню таких показників як подовження в момент розри-

вання та відносно подовження і зменшенню величини залишкової деформації зразка після розривання. У гумах, отриманих за температури 140 °С як за присутності полімерної, так і ромбічної модифікацій сірки, із збільшенням тривалості вулканізації, як і очікувалось, зменшуються величини подовження в момент розривання, відносно подовження, а також залишкова деформація після розривання.

Отримані дані можна трактувати на підставі аналізу вулканізацій та вміст незв'язаної сірки, визначення коефіцієнту вулканізації (розрахованого як відношення маси зв'язаної сірки до маси каучуку), структурних параметрів вулканізаційної сітки та мікроскопування.

Таблиця 1

Фізико-механічні показники гум, вулканізованих ромбічною та полімерною сіркою

№ Зраз- ка	Вулкани- затор (сірка)	Умови вулканізації		Подовження в момент розривання, l <sub>p</sub> , мм	Умовна міцність, σ <sub>p</sub> , МПа	Відносно подовження (ε <sub>p</sub> ), %	Залишкова деформація після розривання, θ, %	Твердість за Шор А, ум. од.
		Тем- пера- тура, °С	Трива- лість, хв.					
1	Ромбічна	173	20	92	18	360	35,0	18...21
2	Полімерна	173	20	162	13,2	710	30,0	13...15
3	Ромбічна	140	40	150	10,5	650	46	7,5...11
4	Полімерна	140	40	220	8,4	1090	36	3...4
5	Ромбічна	140	70	105	16,5	425	28	19...20
6	Полімерна	140	70	174	15,2	770	21	12...14

Встановлено, що ромбічна сірка бере участь у процесі вулканізації лише на 65...70 %. Незв'язана сірка мігрує не поверхню вулканізату. Вже через 1...2 доби на поверхні зразка гуми з'являється видимий наліт, частинки якого в збільшенні мають вигляд кристалів з чіткими гранями та площинами (рис. 1 а). Розмір частинок коливається в межах від 60'45 до 10'5 (найбільша кількість частинок з розмірами 20'10) мкм, а їх кількість на 1 мм<sup>2</sup> на різних ділянках виробу складає від 300 до 500. Методом рентгенографічного аналізу встановлено, що це частинки ромбічна сірка, для якої характерні наступні міжплощинні відстані.

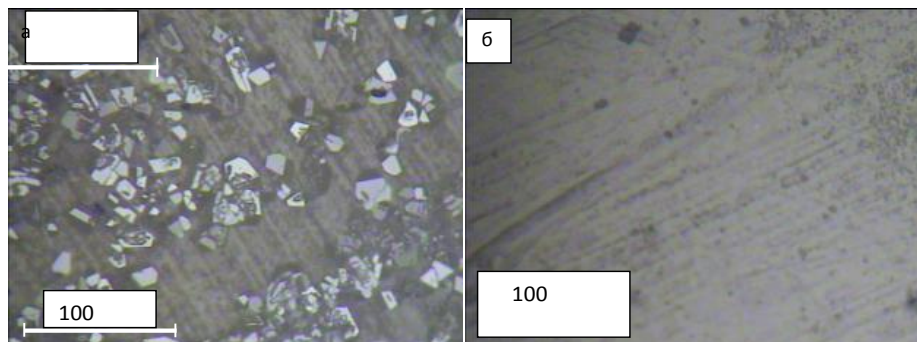


Рис. 1. Фотографії поверхні зразків гуми на основі каучуку СКД, вулканізованої сіркою: а – ромбічною, б – полімерною

На дифрактограмі виявлено також дуже чіткі рефлекси при значеннях кутів  $2\theta$ , що дорівнюють 31,80; 34,45; 36,29 град. Вони притаманні  $\text{ZnO}$ , який входить до складу каучукової композиції.

На відміну від ромбічної полімерна сірка практично повністю вступає в реакцію вулканізації: ступінь перетворення полімерної сірки в об'ємі вулканізату перевищує 97 %. Унаслідок цього подальша дифузія на поверхню зразка гуми не відбувається, відтак частинок сірки на поверхні гуми не виявлено (рис.1 б). Дані мікроскопування підтверджуються рентгенографічно: на дифрактограмах виявлено лише рефлекси цинку оксиду як компонента каучукової композиції; жодних рефлексів сірки не виявлено.

Коефіцієнт вулканізації та параметри вулканізаційних сіток зразків гум наведено в табл.2. Порівнюючи параметри гум, вулканізованих за 140 °С, можна зробити висновок, що при збільшенні тривалості вулканізації середня молекулярна маса відрізка ланцюга між вузлами сітки ( $M_c$ ), а відтак ступінь ( $\nu$ ) і густота ( $\mu$ ) зшивання є більшими для полімерної сірки. При цьому приріст значення коефіцієнта вулканізації ( $K_v$ ) із збільшенням часу процесу є більшим для полімерної сірки, ніж для ромбічної сірки. Це відбувається внаслідок глибшого протікання процесу вулканізації внаслідок дедалі повнішого перетворення відповідних модифікацій сірки в активні фрагменти радикальної природи. Більший приріст значень  $\nu$  і  $\mu$  для гум, вулканізованих полімерною сіркою, із збільшенням тривалості процесу означає, що з часом довгі зшивки S-S між ланцюгами каучуку скорочуються внаслідок термодеструкції.

Більша густота зшивок із довшими зв'язками S-S в вулканізатах полімерної сірки (у вулканізатах на основі меленої сірки – навпаки) пояснюється тим, що ступінь зв'язування полімерної сірки у каучуковій композиції є значно вищою, ніж ромбічної.

Отже, структура вулканізаційної сітки каучуку, вулканізованого полімерною сіркою, є більш зшитою, але за рахунок більшої довжини зв'язків S-S йому в більшій мірі притаманні високоеластичні властивості. Це забезпечує більші значення  $I_p$  та  $\epsilon_r$  та меншу твердість за Шор А.

Можна очікувати, що при одержанні наповнених вулканізацій твердість гум, одержаних із застосуванням різних модифікацій сірки, буде схожою, адже в ненаповнених гумах вона відрізняється незначно, а наявність наповнювача її нівелюватиме.

## Висновки

Застосування полімерної сірки, одержаної плазмолізом сірководню, забезпечує значно повніше її використання в процесі вулканізації; усуває вицвітання сірки на поверхню виробу; надає виробу кращих фізико-механічних властивостей.

Впровадження результатів роботи дасть змогу покращити технологічний процес виробництва багатошарових гумово-технічних виробів, їх експлуатаційних властивостей, зменшити пожежо- та вибухонебезпечність виробництва.

Подальші дослідження будуть спрямовані на встановлення оптимальних умов вулканізації каучукових композицій полімерною сіркою.

Таблиця 2

Структурні параметри вулканізаційної сітки гум

Найменування параметрів	Номер зразка (див. табл. 1)					
	1	2	3	4	5	6
Коефіцієнт вулканізації, $K_v$ , %	4,95	7,12	3,45	3,15	6,30	7,20
Рівноважний модуль високоеластичності, $E$ , МПа	3,97	2,59	2,50	1,97	3,57	4,23
Середня молекулярна маса між вузлами сітки, $M_c$ , г/моль	5120	8200	7640	9460	5210	4350
Ступінь зшивання, $\nu$ , моль/г	$1,95 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-4}$
Густота зшивання, $\mu$	$2,72 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-4}$	$1,64 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-4}$	$2,87 \times 10^{-4}$

Вивільнена сірка, найімовірніше бере участь в утворенні нових зшивок, про що свідчить зменшення  $M_c$  і збільшення  $\nu$  і  $\mu$ . Разом з тим, на підставі порівняльного аналізу фізико-механічних властивостей різних гум, можна стверджувати, що зв'язок S-S вулканізацій, одержаних із застосуванням полімерної сірки, містять більшу кількість атомів сірки, ніж у випадку ромбічної.

## Література

1. Знак З.О., Яворський В.Т. Моніторинг шинної промисловості України та перспектив розвитку її сировинної бази // Науково-технічна інформація, 2005, -№ 3, -С.25-28.
2. Менковский М.А., Яворський В.Т. Технология серы. –М.: Химия, 1985, -325 с.
3. Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б. Пат.43216 А. Україна. Спосіб отримання полімерної сірки. (Україна).- № 2001042418; Заявл. 10.04.2001р.; Опубл.15.11.2001р.; МКІ С 01В17/12; Бюл. №10.-2с.
4. Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б. Дослідження стабільності полімерної модифікації сірки Вісник ДУ "Львівська політехніка".- Хімія, технологія речовин та їх застосування.- 2000.- N 395.- С. 9 – 11.
5. Гелеш А.Б., Яворський В.Т., Знак З.О. Залежність деяких показників одержання полімерної сірки з  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  від

концентрації кислоти Вісник НУ "Львівська політехніка". - Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2001. - N 426. - С.183-186.

6. Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Знак З.О. Утилизация отработанных поглотительных тиосульфатных растворов с получением полимерной серы // Сборник научных трудов Междунар. эколог. конгресса "Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности". - Санкт-Петербург. - 2000. - С. 388.

*Досліджені властивості функціональних покриттів, одержаних з водних три- та двокомпонентних розчинів фосфатів лужних металів із домішками бури та поліакриламиду. Одержані результати дозволяють розглядати ці покриття у якості міжопераційних та підмастильних*

*Ключові слова: водні розчини, фосфати лужних металів*

*Исследованы свойства функциональных покрытий, полученных из водных трех и двухкомпонентных растворов фосфатов щелочных металлов с добавками буры и полиакриламида. Полученные результаты позволяют рассматривать такие покрытия в качестве межоперационных и подмазочных*

*Ключевые слова: водные растворы, фосфаты щелочных металлов*

*The properties of functional coatings, obtained from water three- and two-component solutions of alkali metals phosphates with borax and polyakrylamide additions, are investigated. The results of coatings properties investigation allow us to define them as interoperation and lubricating coatings*

*Key words: water solutions, phosphates of alkaline metals*

УДК 621.793 : 621.771 : 620.197.3 : 661.63

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛОПРОКАТА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Е. В. Власова**

Кандидат технических наук, доцент, докторант \*  
Кафедра покрытий, композиционных материалов и защиты металлов  
Контактный тел.: (056) 374-80 -36, 097-651-20-94.

**Т. Л. Карасик**

Кандидат технических наук, доцент \*  
Кафедра химической технологии керамики и огнеупоров  
Контактный тел.: 066-173-79-31.

**Е. Н. Левко**

Кандидат технических наук, доцент  
Кафедра покрытий, композиционных материалов и защиты металлов  
\*Национальная металлургическая академия Украины  
Пр. Гагарина, 4, г. Днепропетровск, Украина, 49 600  
Контактный тел.: (056) 374-80 -36, 050-363-65-63  
E-mail: elena.levko@mail.ru

**В. Л. Коваленко**

Кандидат технических наук, доцент \*\*  
Контактный тел.: 050 — 955-14-81

**А. А. Лизогуб**

Бакалавр  
\*\*Кафедра технической электрохимии  
Украинский государственный Химико-технологический университет,  
Пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, Украина, 49 600  
E-mail: elena.levko@mail.ru  
Контактный тел.: 067 — 397-90-81

### Введение

Наиболее распространёнными средствами межоперационной защиты трубной и проволоочной заготовок являются неорганические водорастворимые ингибиторы на основе нитритов и хроматов. Однако опыт

их практического применения показывает, что эти составы имеют целый ряд недостатков, к которым относятся вредность и плохие условия труда. К тому же применение хроматов экологически небезопасно из-за их токсичности и сложности обезвреживания [1, 2].